

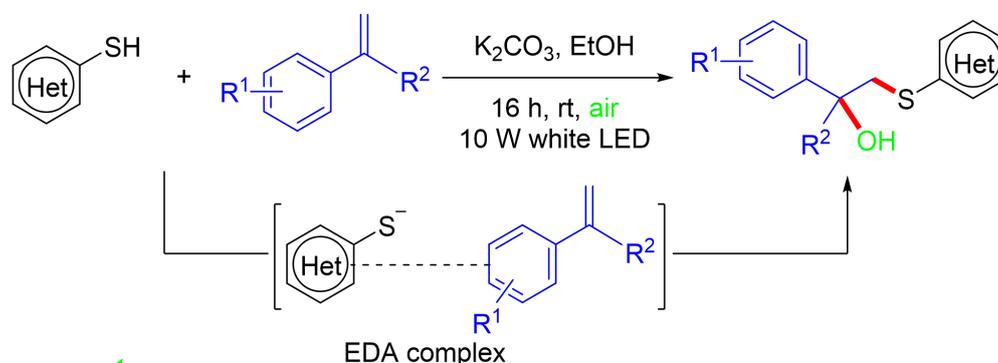
可见光驱动和电子给体-受体 (EDA) 复合物促进苯乙烯的 羟基硫醚化合成 β -羟基硫醚

近期, 我院刘晨江教授课题组在《Green Chemistry》(Ziren Chen, Fei Xue, Tianxiang Liu, Bin Wang, Yonghong Zhang, Weiwei Jin, Yu Xia and Chenjiang Liu,* *Green Chem.* 10.1039/d2gc00121g) 上发表了题为“Synthesis of β -hydroxysulfides via visible-light-driven and EDA complex-promoted hydroxysulfenylation of styrenes with heterocyclic thiols in EtOH under photocatalyst-free conditions”的研究论文。

随着绿色化学的快速发展, 可见光催化因其环境友好和可持续的特点而被认为是有机转化的强大策略之一。然而, 由于大多数有机分子不能被可见光激发, 可见光催化反应常常需要外加光催化剂。近年来, 在没有光催化剂的条件下, 引入可见光激发的电子给体-受体 (EDA) 复合物可以高效地实现有机转化, 为光化学和有机合成注入了新的活力。特别是以易得的硫醇阴离子作为电子供体与底物形成 EDA 复合物所实现的有机转化受到了广泛关注。在底物中, (杂) 芳烃主要被用作电子受体, 而作为重要合成原料的烯烃却很少被研究。众所周知, 烯烃的双官能团化可以一步将两个有价值的官能团同时引入到一个分子中, 是合成多官能团化分子的一种高效方法。然而, 很少有化学家研究基于硫醇阴离子与烯烃形成 EDA 复合物所实现的烯烃双官能团化。仅仅只有 Yu 等人报道了一个可见光驱动和 EDA 复合物促进烯烃与 CO₂ 的加氢羧化策略 (*CCS Chem.*, 2020, **2**, 1746.)。

β -羟基硫醚是合成生物活性分子和天然产物的关键砌块和中间体, 其主要合成方法如下: (1) 烯烃的硫醇-氧气共氧化是最有效的策略之一。(2) 环氧化物 (通常衍生自烯烃) 与硫醇发生开环反应是另一种常见的方法。(3) 苯乙烯的电化学氧化双官能化。(4) 在催化剂、引发剂或非绿色有机溶剂存在下, 通过可见光诱导苯乙烯与二硫醚或苯硫酚反应。这些方法尽管已经取得了重要进展, 但大多需要还原剂、有毒的促进剂/催化剂/引发剂、过氧化物、过渡金属或非绿色的有机溶剂。此外, 值得注意的是这些方法仅适用于苯硫酚或二硫醚, 杂环硫醇尚未用于合成 β -羟基硫醚。与苯硫酚衍生物相比, 大多数杂环硫醇是无味、稳定且

易于操作的化合物，也比含有杂环的二硫醚更廉价易得。迄今为止，尚未报道可见光驱动和 EDA 复合物促进的苯乙烯羟基硫醚化。因此，通过这种新的策略从烯烃和杂环硫醇合成 β -羟基硫醚是一项有吸引力的研究工作。



- ✓ Visible-light-driven and EDA complex-promoted difunctionalization
- ✓ Air (O_2) as the oxygen source and EtOH as the sole solvent
- ✓ Photocatalyst- and transition metal-free
- ✓ Broad substrate scope (40 examples, up to 98% isolated yield)

基于以上认识，刘晨江教授课题组在无光催化剂和过渡金属的条件下，以乙醇为绿色溶剂，空气中的氧气为氧源，采用可见光照射苯乙烯和杂环硫醇在室温下实现了苯乙烯的双官能团化，成功得到了一系列结构新颖的 β -羟基硫醚化合物。该方法一次性构建了一个 C-S 键和 C-O 键，具有无金属、条件温和、环境友好和良好的官能团兼容性等特点。

第一作者为新疆大学化学学院博士研究生陈子仁同学，通讯作者为刘晨江教授。该研究得到了新疆维吾尔自治区天山创新团队项目、国家自然科学基金、新疆维吾尔自治区自然科学基金重点项目和新疆维吾尔自治区研究生创新项目的资助。

链接：<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2022/gc/d2gc00121g>